

[Claims for the Patent]

[Claim 1]

A paper, characterized in that the paper is neutrally sized with alkylketene dimer or alkylketene dimer and aluminum sulfate in a pulp slurry in a paper-making process, and epichlorohydrin is added thereto as a paper-strengthening agent in an amount of 0.3% or less based on the amount of the pulp.

[Claim 2]

The paper, wherein the pulp has a lignin content of less than 0.3%.

[Claim 3]

The paper as claimed in any one of claims 1 and 2, wherein the paper contains a polyisocyanate resin impregnated therein.

[Claim 4]

The paper as claimed in claim 3, wherein an isocyanate component of the polyisocyanate resin is isophorone diisocyanate, xylylene diisocyanate, or a mixture thereof.

[Claim 5]

The paper as claimed in any one of claims 3 and 4, wherein the resin is impregnated in an amount of 6% or less based on the amount of a paper substrate.

[Claim 6]

A composite container comprising an inner container made of plastic coated with an outer container made of polyisocyanate-resin-impregnated paper having hot-water resistance, the outer container being made of the paper of any one of claims 1 to 5.

[Claim 7]

The composite container as claimed in claim 6, wherein the outer paper container is a pulp mold.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]

The present invention relates to water-resistant paper for use as building materials such as decorative sheets, wallpapers, etc.; packaging materials for toiletries, beverages, foods, etc.; and labels and other industrial materials. The present invention specifically relates to water-resistant paper having high water resistance, warm-water resistance, and hot-water resistance, even under conditions of exposure to warm water or hot water.

[0002]

[Conventional Art]

With the increasing concern in recent years about environmental problems, containers and packaging materials have been required to have easy disposability, and there is an increasing demand for easy incineratability and recyclability and also for use of recycled materials. Various products have been proposed, including bottle- or tray-shaped paper containers, as well as composite containers made from a combination of a paper container and plastic. Also in the fields of building materials such as decorative sheets, wallpapers, and the like, and industrial materials such as labels and the like, so-called paper products containing a greatly reduced amount of plastic have been proposed. In the field of containers, composite

containers that can be separated into paper and plastic for disposal have been proposed, for example.

[0003]

However, when used as a paper container, conventional water-resistant paper absorbs water especially at the end face of the paper, whereby the strength of the paper substrate is significantly decreased, and sufficient strength cannot be maintained; conventional water-resistant paper thus cannot be regarded as having sufficient water resistance. Further, paper containers made of conventional water-resistant paper are imparted with water resistance that only withstands temporal exposure to water or warm water in the kitchen or lavatory, and thus are not resistant enough for use in an environment of continuous exposure to warm water in a bath room. In case of application to foods and beverages, such conventional paper cannot be used as water-resistant paper for containers that need sterilization or cooking in hot water.

[0004]

In addition, also in case of application to building materials and industrial materials such as wallpapers, labels, etc., the conventional water-resistant paper is not resistant enough for use as materials for the interior of bath room or as labels of shampoo and conditioner bottles used in the bath room. Accordingly plastic members have been used.

[0005]

Although the inventors propose impregnated paper having hot-water resistance imparted by impregnation with a polyisocyanate resin (Japanese Patent Application No. 2000-11840), such

impregnated paper still has problems that the hot water-resistant paper may undergo discoloration when exposed to warm water for a long period of time or during a cooking process such as boiling sterilization or retort sterilization, thereby degrading the appearance.

[0006]

[Problems to be Solved by the Invention]

The present invention was accomplished to overcome the above problems. An object of the present invention is to provide paper which prevents discoloration and has excellent decorability, and having a good water-resistant physical property and a hot water-resistant physical property, and thereby provide water-resistant paper and hot water-resistant paper which are scarcely discolored and have excellent decorability, and being capable of preventing discoloration and degradation of appearance as occurred in conventional hot water-resistant paper, and applicable to paper containers and labels of plastic bottles for use in the bath room, and also to paper containers and paper labels for foods that are cooked/sterilized with hot water.

[0007]

[Means for Solving the Problems]

The above problems can be solved by the following means.

[0008]

The first aspect of the present invention is a paper, characterized in that the paper is neutrally sized with alkylketene dimer or alkylketene dimer and aluminum sulfate in a pulp slurry in a paper-making process, and epichlorohydrin is

added thereto as a paper-strengthening agent in an amount of 0.3% or less based on the amount of the pulp.

[0009]

The second aspect of the present invention is paper, characterized in that the pulp has a lignin content of less than 0.3%.

[0010]

The third aspect of the present invention is paper as claimed in any one of claims 1 and 2, wherein the paper contains a polyisocyanate resin impregnated therein.

[0011]

The fourth aspect of the present invention is paper as claimed in claim 3, characterized in that an isocyanate component of the polyisocyanate resin is isophorone diisocyanate, xylylene diisocyanate, or a mixture thereof.

[0012]

The fifth aspect of the present invention is paper as claimed in any one of claims 3 and 4, characterized in that the resin is impregnated in an amount of 6% or less based on the amount of a paper substrate.

[0013]

The sixth aspect of the present invention is a composite container comprising an inner container made of plastic coated with an outer container made of polyisocyanate-resin-impregnated paper having hot-water resistance, the outer container being made of the paper of any one of claims 1 to 5.

[0014]

The seventh aspect of the present invention is the composite container as claimed in claim 6, characterized in that the outer paper container is a pulp mold.

[0015]

[Embodiments of the Invention]

Embodiments of the present invention will be described hereinafter in further detail.

[0016]

According to the present invention, a pulp slurry is used as a raw material in the paper-making process. The pulp used for paper-making is not limited to wood pulp such as softwood pulp, hardwood pulp. Not only wood pulp but also kenaf, bamboo, bagasse and the like may be used. A pulp material containing these materials at arbitrary proportions can be used. The basis weight of the paper may be suitably selected according to the purpose within the range of from 20 g/m<sup>2</sup> to 600 g/m<sup>2</sup>.

[0017]

When the above pulp material is subjected to paper-making or pulp molded, a sizing agent and a paper-strengthening agent are incorporated into a pulp slurry. Using alkylketene dimer or alkenyl succinic anhydride, together with aluminum sulfate as a fixer, neutral sizing is performed. The pH of the pulp slurry in this case is preferably from about 6.5 to about 8.0. Alkylketene dimer and alkenyl succinic anhydride used as sizing agents for neutral sizing have excellent heat stability, and rarely cause discoloration even when exposed to hot water of 120° for 30 minutes as in retorting.

[0018]

Moreover, acid sizing with rosin and aluminum sulfate generally requires a relatively large amount of aluminum sulfate to be used. As a result, a large amount of aluminum sulfate remains in the obtained paper or pulp mold. Rosin has poor heat stability, and often causes discoloration. Further, because of the large amount of remaining sulfuric acid, discoloration is caused by dehydration due to the moisture in the normal atmosphere, etc.

[0019]

Further, considering the stability of the web during paper-making, it is preferable to add an epichlorohydrin internal agent used as a wet paper-strengthening agent. However, epichlorohydrin agents also have poor heat stability. They easily cause discoloration especially when exposed to hot water. The amount to be added is determined so as to stabilize paper-making and provide paper durability within a desired range after the paper-making. When the amount of epichlorohydrin agent is 0.3% or less based on the pulp, discoloration due to hot water treatment can be prevented.

[0020]

According to the present invention, the pulp has a lignin content of less than 0.3%. Although LBKP and NBKP are generally used as pulp materials, also in such bleached pulps, no small amount of lignin or like impurities remain. Such lignin components also have poor heat stability, and undergo discoloration into brown when exposed to hot water during retorting. In a pulp bleaching process, when the pulp is bleached so that the residual lignin amount reaches less than

0.3% based on the pulp, the discoloration under hot water conditions such as retorting can be prevented.

[0021]

Further, according to the present invention, paper impregnated with a polyisocyanate resin is used. As resins for impregnation into a paper substrate, the following kinds are generally used. Examples of resins that can impart dry strength, water resistance, and wet strength to a paper substrate are polyvinyl alcohol resin, polyacrylamide, starch, and the like. Usable as paper-strengthening agents are urea formaldehyde resins, melamine formaldehyde resins, starch, polyamideamine, epichlorohydrin modification products thereof, various latexes including natural rubber latex, synthetic rubber latexes such as SBR, NBR, polychloroprene, and the like, polyvinyl acetate, acrylate resin, polyvinyl chloride, polyvinylidene chloride, resin latexes of copolymers thereof, etc.

[0022]

Examples resins that can also impart hot-water resistance are thermosetting resins such as silane resins, melamine resins, and the like. In addition, according to the required temperature limit, thermoplastic resins such as acrylic resin, polyester resin, polyethylene resin, polypropylene resin, and the like are also usable.

[0023]

The inventors suggest that, among these impregnants that impart water resistance, use of a polyisocyanate resin remarkably improves hot-water resistance (Japanese Patent Application No. 2000-11840). Moreover, when water repellence or

a like additional function is required, insofar as necessary hot-water resistance is not impaired, the above resin materials can be used in combination or as a mixture according to the level of required functionality.

[0024]

The impregnation of paper with the isocyanate resin improves the wet strength of the paper. Owing to the urea compound formed from the isocyanate and the moisture in the paper, the isocyanate-impregnated paper is provided with extremely high heat resistance, water resistance, and hot-water resistance, and also with remarkably reduced water absorbability. Use of isocyanate-resin-impregnated paper as an outer container achieves a composite container that exhibits extremely excellent firmness, buckling strength, etc., not only in a dry state but also in a wet state. Further, also in boiling sterilization or retort sterilization, when the outer container is made of isocyanate-resin-impregnated paper, such a composite container exhibits extremely high firmness in such hot water conditions, thus serving as a container having hot-water resistance.

[0025]

Isocyanate resins for impregnation may be any of various known polyisocyanate compounds, examples thereof including aromatic diisocyanates such as phenylene diisocyanate (PDI), tolylene diisocyanate (TDI), naphthalene diisocyanate (NDI), 4,4'-diisocyanate diphenylmethane (MDI), etc.; aromatic aliphatic diisocyanates such as xylylene diisocyanate (XDI), etc.; aliphatic or alicyclic diisocyanates such as hydrogenated TDI, hydrogenated XDI, hydrogenated MDI,

hexamethylene diisocyanate (HMDI), isophorone diisocyanate (IPDI), etc.; derivatives thereof such as polyol adducts; biuret polyisocyanates; trimers thereof such as tri- or higher functional polyisocyanates; and trifunctional isocyanates such as lysine triisocyanate (LTI). In addition, various oligomers and polymers containing isocyanate can also be used.

[0026]

The impregnated paper includes paper in which a resin has been internally added to the paper substrate during paper-making or paper in which a resin has been externally added to the paper substrate after paper-making.

[0027]

When the impregnated paper is internally impregnated in a paper-making process, the resin can be uniformly distributed all over the paper component in the thickness direction. Further, resin impregnation during paper-making allows the impregnated paper density and thickness, the amount of internally added resin, etc., to be arbitrarily determined according to the level of paper component functionality desired for the composite container. In case where multilayer paper-making is employed to produce impregnated paper or to process the same into a pulp mold, the resin may be sprayed between the layers during paper-making.

[0028]

It is also possible to impregnate the paper as a secondary operation after paper-making. Examples of such external impregnation methods include a dipping method in which a fiber structure is dipped in an impregnant whereby an excessive amount

of impregnant can be temporarily provided, and a method in which a necessary amount of impregnant is sprayed onto a fiber structure. In case where the fiber structure has a paperboard-like configuration, methods in which the fiber structure is coated or impregnated with a predetermined amount of impregnant are preferable, such as gravure coating method, roll coating method, etc. It is also possible to impregnate the substrate fiber structure with an impregnant from the back and front thereof.

[0029]

Further, in a gravure impregnation method including two or more units, first, an impregnant for impregnation into a paper substrate is applied to the paper substrate from one side or both sides thereof, so that the impregnant penetrates into the substrate. In the subsequent final unit, a coating layer can be formed on the surface of the paper substrate, for example. The thus-obtained impregnated paper contains, for example, a wet paper-strengthening agent entirely impregnated therein, thus having high wet strength, and also has high water-repellent effect by provision of a water-repellent agent or the like on the surface thereof. That is, so long as it supplies an impregnant to a paper substrate, depending on the kinds of paper substrate and impregnant used, any method can be selected. Further, because such processing is performed in a secondary operation manner, as compared with a paper-making process, a smaller amount of processing is performed at lower cost.

[0030]

According to the present invention, a polyisocyanate resin is used as an impregnant, whose isocyanate component is isophorone diisocyanate, xylylene diisocyanate, or a mixture thereof. Because the isocyanate resins themselves suffer less discoloration due to hot water, the following examples are preferable: aromatic aliphatic diisocyanates such as xylylene diisocyanate (XDI), etc.; aliphatic or alicycle diisocyanates such as hydrogenated XDI, isophorone diisocyanate (IPDI), etc.; derivatives thereof such as polyol adducts; biuret polyisocyanates; and trimers thereof such as tri- or higher functional polyisocyanates. With respect to the terminal isocyanate groups therein, XDI and IPDI have excellent stability and cause less discoloration, and therefore, either of these or a mixture thereof is preferably used.

[0031]

Further, according to the present invention, the resin impregnation amount is 6% or less based on the paper substrate. This is because an isocyanate resin is remarkably effective in increasing the wet strength, and even an impregnation amount of 6% or less leads to an increase in wet strength under harsh hot water conditions. The amount is preferably from about 2% to about 4%. A smaller impregnation amount is more preferable, because the isocyanate resin itself also somewhat undergoes discoloration.

[0032]

The composite container of the present invention has excellent hot-water resistance, and the outer paper container thereof undergoes very little discoloration. Such a composite

container thus can be used as a paper primary packaging for foods, which is subjected to hot-water treatment such as boiling sterilization, retort sterilization, or the like.

[0033]

The material resin for a plastic container used as the inner container in the present invention may be any of those that can be processed by molding such as vacuum molding, pressure molding, injection molding, blow molding, etc., examples thereof including polyethylene terephthalate resin, polyethylenenaphthalate resin, mixtures thereof, polyolefin resins such as polyethylene resin, polypropylene resin, cyclic polyolefin resin, and the like, polyacrylonitrile resin, etc. Plastic containers formed by any production method can be used, such as a two or more layered container provided with layers of EVOH, MX nylon, etc., having excellent barrier properties.

[0034]

It is also possible to use a laminate formed of an impregnated paper provided with a resin layer(s) on one or both sides thereof. A preferable example is one having a structure wherein a polyethylene resin or polypropylene resin is laminated on the outer surface of impregnated paper which serves as an outer container. The inner surface may also be provided with a polyolefin resin such as polyethylene or polypropylene, a barrier resin such as polyester resin, polyamide resin, or an ethylene-vinyl alcohol copolymer alone, or a composite film comprising a mixture thereof, etc.

[0035]

[Examples]

Specific examples of the present invention will be described in detail hereinafter.

[0036]

<Example 1>

Using a mixed pulp of NBKP and LBKP having a lignin content of 0.28% as a pulp raw material, internal neutral sizing was performed with alkylketene dimer and aluminum sulfate, epichlorohydrin was then added thereto as a wet paper strengthening agent in an amount of 0.3% based on the pulp weight, and an uncoated cup paper having a basis weight of 300 g/m<sup>2</sup> was thus produced. The obtained cup base paper was impregnated with an IPDI adduct-based isocyanate resin by a gravure coating method, thereby giving impregnated paper. Printing was performed on a part of the impregnated paper. The paper was then punched to make an outer container of a tray-shaped composite container, and formed into a box, thereby giving an outer container of a composite container. The container was placed in a vacuum-molding die, and a plastic resin sheet was formed on the inner surface thereof, thereby giving a composite container. The plastic sheet is structured, from the container inner surface side, as follows: PP/adhesive resin/EVOH/adhesive resin/PP/adhesive resin. The adhesive resin of the outermost layer adheres to the above-mentioned outer container by heat of the vacuum molding, and a composite container is thus formed. The capacity of such a composite container is 250 ml. The obtained composite container, as containing processed food inside, was resistant enough to withstand retort sterilization at 121°C. The outer paper

container of the composite container after the retort sterilization exhibited little discoloration, and the discoloration  $\Delta E$  before and after the retort sterilization was 1.4 or less. This led to the conclusion that the composite container has excellent retort resistance in terms of not only deformation but also discoloration, and the paper used for the exterior of the container is paper that undergoes very little discoloration when subjected to hot water treatment in retort sterilization.

[0037]

<Comparative Example 1>

Using the same mixed pulp of NBKP and LBKP as used in Example 1 having a lignin content of 0.28% as a pulp raw material, internal neutral sizing was performed with alkylketene dimer and aluminum sulfate, epichlorohydrin was then added thereto as a wet paper strengthening agent in an amount of 0.5% based on the pulp weight, and an uncoated cup paper having a basis weight of 300 g/m<sup>2</sup> was thus produced. The obtained cup base paper was impregnated with the same IPDI adduct-based isocyanate resin as used in Example 1 by a gravure coating method, thereby giving impregnated paper. Further, printing, punching, and box-making were preformed in the same manner as in Example 1, thereby giving an outer container of a composite container. The same plastic resin sheet as used in Example 1 was formed on the inner surface thereof, thereby giving a composite container of the same shape as in Example 1. The obtained composite container, as containing processed food inside, was resistant enough to withstand retort sterilization at 121°C. The

outer paper container of the composite container after retort the sterilization exhibited slightly great discoloration, and the discoloration  $\Delta E$  before and after the retort sterilization was 2.8. This led to the conclusion that the composite container has excellent retort resistance in terms of deformation, but cannot be regarded as having excellent retort resistance in terms of discoloration. The paper used for the exterior of the container underwent great discoloration when subjected to hot water treatment in retort sterilization, and thus cannot be regarded as hot water-resistant paper.

[0038]

<Comparative Example 2>

Using the same mixed pulp of NBKP and LBKP as used in Example 1 having a lignin content of 0.8% as a pulp raw material, internal treatment was performed with the same agents as used in Example 1 in the same amount, and an uncoated cup paper having a basis weight of 300 g/m<sup>2</sup> was thus produced. The obtained cup base paper was impregnated with the same IPDI adduct-based isocyanate resin as used in Example 1 by a gravure coating method, thereby giving impregnated paper. Further, printing, punching, and box-making were preformed in the same manner as in Example 1, thereby giving an outer container of a composite container. The same plastic resin sheet as used in Example 1 was formed on the inner surface thereof, thereby giving a composite container of the same shape as in Example 1. The obtained composite container was, as containing processed food inside, resistant enough to withstand retort sterilization at 121°C. The outer paper container of the composite container after retort

the sterilization exhibited slightly great discoloration, and the discoloration  $\Delta E$  before and after the retort sterilization was 3.4. This led to the conclusion that the composite container has excellent retort resistance in terms of deformation, but cannot be regarded as having excellent retort resistance in terms of discoloration. The paper used for the exterior of the container underwent great discoloration when subjected to hot water treatment in retort sterilization, and thus cannot be regarded as hot water-resistant paper.

[0039]

[Advantage of the Invention]

The present invention has made it possible to provide hot water-resistant paper that has excellent hot-water resistance and causes little exterior discoloration. Further, by using such hot water-resistant paper that causes little exterior discoloration for an exterior of a composite container, it has become possible to provide a hot water-resistant paper container having excellent decorability.

(43) 公開日 平成15年1月29日 (2003.1.29)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	フォーマット* (参考)
D 2 1 H 17/17		D 2 1 H 17/17	3 E 0 3 3
B 6 5 D 1/09		B 6 5 D 5/56	Z 3 E 0 6 0
	5/56	65/42	Z 3 E 0 8 6
	65/42	D 2 1 H 17/52	4 L 0 5 5
D 2 1 H 17/52		19/24	B
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 5 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-219763(P2001-219763)

(22) 出願日 平成13年7月19日 (2001.7.19)

(71) 出願人 000003193

凸版印刷株式会社  
東京都台東区台東1丁目5番1号

(72) 発明者 河崎 浩志

東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 難黄変性および耐熱水性を有する紙とその紙を用いた複合容器

## (57) 【要約】

【課題】本発明は、変色を防止し美観性に優れ、かつ耐水物性および耐熱水物性を有することを特徴とする紙により、従来の耐熱水紙の変色を防止でき外觀を損なうことがない、浴室で使用される紙容器やプラスチックボトルのラベル、浴室の壁紙、さらに熱水調理／殺菌される食品の紙容器や紙ラベルに使用が可能な、変色が極めて小さく美観性に優れる耐水紙、耐熱水紙を提供すること目的とするものである。

【解決手段】抄紙工程において、バルブスラリー中にアルキルケテンダイマーもしくはアルキルケテンダイマーと硫酸バンドによる中性サイズがなされ、かつ、紙力増強剤として添加されるエビクロルヒドリンがバルブに対して0.3%以下であることを特徴とする紙である。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】抄紙工程において、バルブスラリー中にアルキルケテンダイマーもしくはアルキルケテンダイマーと硫酸バンドによる中性サイズがなされ、かつ、紙力増強剤として添加されるエビクロヒドリンがバルブに対して 0.3% 以下であることを特徴とする紙。

【請求項 2】上記バルブ中のリグニン含有量が 0.3% 未満であることを特徴とする紙。

【請求項 3】ポリイソシアネート樹脂を含浸した請求項 1 または請求項 2 のいずれか 1 項に記載の紙。

【請求項 4】ポリイソシアネート樹脂のイソシアネート種がイソホロンジイソシアネートまたは、キシリレンジイソシアネート、あるいはそれらの混合物であることを特徴とする請求項 3 に記載の紙。

【請求項 5】樹脂含浸量が紙基材に対して 8% 以下であることを特徴とする請求項 3 または請求項 4 のいずれか 1 項に記載の紙。

【請求項 6】プラスチックからなる内装容器を、耐熱水性を有するポリイソシアネート樹脂含浸紙からなる外装容器で被覆接合した複合容器において、外装容器が請求項 1乃至請求項 5 のいずれか 1 項に記載の複合容器。

【請求項 7】上記外装紙容器がバルブモールド成型体であることを特徴とする、請求項 6 に記載の複合容器。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、化粧板、壁紙などの建築材、トイレタリー用品や飲料、食料品などの包装材、またラベルその他の産業資材として使用される耐水紙に関するものである。詳しくは、温水や熱水にさらされる条件下においても、高い耐水性、耐温水性、耐熱水性に優れた耐水紙に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】近年、環境問題が重要視され、また容器類ならびに包装材料の易廃棄性が必要とされ、易焼却性、リサイクル性、またはリサイクル材料使用の需要が高まっている。ボトル、トレイ形状の紙容器、および紙容器とプラスチックとの複合容器や、化粧板や壁紙などの建築材や、ラベルなどの産業資材分野においてもプラスチック使用量を大幅に低減した、いわゆる紙製品や、容器分野においては廃棄時に紙とプラスチックの分別が可能な複合容器等が種々提案されている。

【0003】しかしながら、従来の耐水紙は、例えば、紙容器として使用した場合は、とりわけ紙部材の端部から吸水し、紙基材の強度が著しく低下し、十分な強度を維持できず、雨水性を有するとは言い難いものであった。また従来の耐水紙からなる紙容器では、台所や洗面台での一時的に水や温水にさらされる程度の耐水性しか付与されておらず、浴室で常に温水にさらされる環境での使用に耐えるものではなかった。さらに食品類や飲料類においては熱水による殺菌処理や加熱調理が必要とさ

2

れる容器用の耐水紙としては使用できないものであった。

【0004】また、従来の耐水紙は、壁紙やラベルなどの建築材や産業資材においても、浴室用の内装材や、浴室で使用されるシャンプー、リンスなどのボトルに使用されるラベルでも、使用に耐えるものではなく、プラスチック材料からなる部材が使用されていた。

【0005】また、発明者らはポリイソシアネート樹脂を含浸処理することにより、耐熱水性を備える含浸紙を提案している（特開 2000-11840）、その含浸紙においても、温水に長時間さらされたり、ボイル殺菌処理やレトルト殺菌処理などの調理工程では、耐熱水紙が変色し、外観を損なう場合があった。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記の問題点を解決することを課題として、変色を防止し美観性に優れ、かつ耐水物性および耐熱水物性を有することを特徴とする紙により、従来の耐熱水紙の変色を防止でき外観を損なうことがない、浴室で使用される紙容器やプラスチックボトルのラベル、さらに熱水調理/殺菌される食品の紙容器や紙ラベルに使用が可能な、変色が極めて小さく美観性に優れた耐水紙、耐熱水紙を提供することにある。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】上記の課題は以下の手段によって解決できる。

【0008】本発明の第 1 発明は、抄紙工程において、バルブスラリー中にアルキルケテンダイマーもしくはアルキルケテンダイマーと硫酸バンドによる中性サイズがなされ、かつ、紙力増強剤として添加されるエビクロヒドリンがバルブに対して 0.3% 以下であることを特徴とする紙である。

【0009】本発明の第 2 発明は、上記バルブ中のリグニン含有量が 0.3% 未満であることを特徴とする紙である。

【0010】本発明の第 3 発明は、ポリイソシアネート樹脂を含浸した請求項 1 または請求項 2 のいずれか 1 項に記載の紙である。

【0011】本発明の第 4 発明は、ポリイソシアネート樹脂のイソシアネート種がイソホロンジイソシアネートまたは、キシリレンジイソシアネート、あるいはそれらの混合物であることを特徴とする請求項 3 に記載の紙である。

【0012】本発明の第 5 発明は、樹脂含浸量が紙基材に対して 8% 以下であることを特徴とする請求項 3 または請求項 4 のいずれか 1 項に記載の紙である。

【0013】本発明の第 6 発明は、プラスチックからなる内装容器を、耐熱水性を有するポリイソシアネート樹脂含浸紙からなる外装容器で被覆接合した複合容器において、外装容器が請求項 1乃至請求項 5 のいずれか 1 項

に記載の複合容器である。

【0014】本発明の第7発明は、上記外装紙容器がバルブモールド成型体であることを特徴とする、請求項6に記載の複合容器である。

【0015】

【発明の実施の形態】以下本発明の実施の形態について、さらに詳細に説明する。

【0018】本発明は、抄紙工程においてバルブスラリーを原料とするものであるが、抄紙に用いるバルブは、針葉樹バルブ、広葉樹バルブ、など木材バルブに限定さ  
10 されるものではない。また木材バルブ以外のケナフ、パン  
バ、バガスなどでもよく、これらの配合比など任意の  
バルブ材料が使用できる。そして紙の坪量は、 $20\text{ g/m}^2 \sim 600\text{ g/m}^2$ の範囲で目的に応じて適宜選択すれば良い。

【0017】また、上記のバルブ材料を抄紙、あるいはバルブモールド成形する場合、バルブスラリーに、サイズ剤および紙力増強剤を内添処理するが、アルキルケテン  
ダイマーや、アルケニル無水コハク酸、および定着剤  
としての硫酸バンドを使用し、中性サイズを行う。この  
20 場合のバルブスラリーのpHは、5～8、0程度が好ま  
しい。中性サイズのサイズ剤のアルキルケテンダイマ  
ーやアルケニル無水コハク酸は熱安定性に優れ、レトル  
ト処理などの120℃の熱水に30分程度さらされても  
変色が起こりにくい。

【0018】また、ロジンおよび硫酸バンドによる酸性  
サイズでは、一般的に硫酸バンドの添加量を比較的多く  
する必要があるため、抄紙された紙やバルブモールド成  
形体中に硫酸バンドが多く残る。ロジンは熱安定性は良  
くなく変色を導きやすい。また硫酸が多く残ることか  
30 ら、通常の大気中の水分による脱水作用等により変色  
が起る。

【0019】また、抄紙時のウェブの安定性を考慮する  
と、湿潤紙力増強剤として使われるエビクロヒドリン  
系の内添剤を添加した方が好ましい。しかしエビクロヒ  
ドリン系の薬剤も熱安定性に優れるものではない。特  
に熱水中にさらされると変色を起しやすく、添加量は  
抄紙が安定し、抄紙後の紙力強度が所望の範囲で得られ  
れば良く、エビクロヒドリン系の薬剤添加量はバルブ  
40 に対して0.3%以下とすることにより、熱水処理にお  
ける変色を抑えることができる。

【0020】また本発明では、上記バルブ中のリグニン  
含有量が0.3%未満としている。バルブ材料は、LB  
KPやNBKPが一般的に使用されるが、これらのさら  
しバルブの中にも少なからず、リグニン等の不純物が  
のこる。このリグニン成分も、熱安定性に優れるものでな  
く、レトルト処理で熱水にさらされると褐色に変色す  
る。バルブのさらし工程で残留リグニンの量がバルブ  
50 に対し、0.3%未満までさらし処理をすることにより、  
レトルト処理等の熱水条件下での変色を抑えることがで

きる。

【0021】さらに本発明は、ポリイソシアネート樹脂  
を含浸した紙を用いている。一般的に、紙基材に含浸す  
る樹脂として、紙基材の乾燥強度および耐水性、湿潤強  
度を付与できるものとして、ポリビニルアルコール樹  
脂、ポリアクリルアミド、でんぷん等が、また、湿潤時  
紙力増強剤としては尿素ホルムアルデヒド樹脂、メラミ  
ンホルムアルデヒド樹脂、でんぷん、ポリアミドアミ  
ン、そのエビクロヒドリン変性体、さらには各種ラテ  
ックス、例えば天然ゴムラテックス、SBR、NBR、  
ポリクロロブレン等の合成ゴムラテックス、ポリ酢酸ビ  
ニル、アクリル樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニ  
リデンもしくはこれらの共重合体の樹脂ラテックスなどが  
用いられる。

【0022】さらに耐熱水性まで付与できる樹脂として  
は、シラン系樹脂、メラミン樹脂などの熱硬化性樹脂の  
他に、アクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリエ  
レン樹脂やポリプロピレン樹脂などの熱可塑性樹脂など  
も要求される耐熱水温度により選択使用することが可能  
である。

【0023】これらの耐水性を付与する含浸薬剤のなか  
でも、ポリイソシアネート樹脂を用いると、耐熱水性を  
著しく向上させることができると発明者らは提案する  
(特願2000-11840)。また、付加機能として  
は水性なども要求される場合においても、必要な耐熱  
水性を損なわない限り、要求機能レベルに応じて上記の  
樹脂材料を複合もしくは混合して使用することも可能で  
ある

【0024】このイソシアネート樹脂は紙に含浸するこ  
とにより紙の湿潤強度が向上するもので、イソシアネ  
ートと紙中の水分で形成される尿素化合物により、イソ  
シアネート含浸紙は極めて高い耐熱性、耐水性、耐熱水性  
を有し、吸水性も著しく低減する。外装容器としてイ  
ソシアネート樹脂含浸紙を用いることにより、複合容器が  
乾燥状態のみならず、湿潤状態にあっても、保形性、座  
屈強度などが極めてすぐれた容器とすることができる。  
またバルブ殺菌やレトルト殺菌工程においても、イソ  
シアネート樹脂含浸紙を外装容器として用いた複合容器で  
あれば、それらの熱水条件下においても極めて高い保形  
性を示し、耐熱水性を有する容器とすることができる。

【0025】含浸するイソシアネート樹脂として、ポリ  
イソシアネート化合物として、これまで知られている各  
種のもの、例えばフェニレンジイソシアネート(PDI)、  
トリレンジイソシアネート(TDI)、ナフタ  
レンジイソシアネート(NDI)、4,4'-ジイソシアネ  
ートジフェニルメタン(MDI)、等の芳香族ジイソ  
シアネート、キシリレンジイソシアネート(XDI)等の  
芳香族脂肪族ジイソシアネート、水添TDI、水添XD  
I、水添MDI、ヘキサメチレンジイソシアネート(H  
MDI)イソホロンジイソシアネート(IPDI)等の

脂肪族、若しくは脂環状ジイソシアネートおよびこれらの誘導体であるポリオール付加物、ビュレット体、3量体である3官能以上のポリイソシアネート、リジントリイソシアネート（LTI）等の3官能イソシアネートの他、イソシアネートを含む各種のオリゴマー、ポリマーを使用することができる。

【0026】含浸紙は、抄紙段階で樹脂が紙基材に内添された紙、紙基材に抄紙された後に樹脂が外添された紙からなる。

【0027】含浸紙を抄紙工程において内添により含浸することにより、紙部材の厚み方向全体にわたり均等に前述の樹脂を配することができる。また抄紙段階で樹脂を含浸することで、複合容器として所望する紙部材の機能レベルに応じて、含浸紙の密度や厚み、内添する樹脂量など任意に決定することができる。また含浸紙が多層抄きにて抄紙される場合、あるいはバルブモールド成型体に成型される場合においては、抄紙時の層間に噴霧してもよい。

【0028】また、紙を抄紙後の二次加工として含浸することもできる。この外添による含浸方法としては、繊維構造物を含浸剤中に浸し過剰量の含浸剤を一時的に付与できるディッピング法や、繊維構造物に含浸剤を目的とする量だけ噴霧する方法がある。さらに繊維構造物が板紙状の場合には、好ましくは、含浸剤を一定量だけ塗工または含浸させるグラビアコーティング法やロールコーティング法などがあり、基材繊維構造物の表裏から含浸剤を含浸することも可能である。

【0029】さらに2ユニット以上あるグラビア含浸方法では、はじめに紙基材内部に含浸させる含浸剤を片面もしくは両面より施し、基材内部にまで含浸材を浸透させる。その後の最後のユニットで紙基材の表面にコーティング被膜層の形成等が可能となる。そこで得られた含浸紙は、例えば含浸紙の内部全体にわたり湿潤紙力増強剤などが含浸された高い湿潤強度を有し、含浸紙表面には防水剤等を配することにより高い防水効果を有することができる。すなわち紙基材に含浸剤を供給する方法であれば、使用される紙基材や含浸剤の種類にもよるが、それらに応じて、いずれの方法を任意に選択することができる。さらにはこれらの加工は二次加工的に行われるため、抄紙工程に比較すると少量の加工が安插に行うことができる。

【0030】また本発明は、含浸剤としてポリイソシアネート樹脂のイソシアネート種がイソホロンジイソシアネートまたは、キシリレンジイソシアネート、あるいはそれらの混合物を用いている。キシリレンジイソシアネート（XDI）、イソホロンジイソシアネート（IPDI）等の脂肪族、若しくは脂環状ジイソシアネートおよびこれらの誘導体であるポリオール付加物、ビュレット体、3量体である3官能以上のポリイソシアネートは、イソシ

アネート樹脂自身が熱水による変色が小さく、好ましく使用される。これらの中での末端イソシアネート種は、XDI、またはIPDIは安定性に優れ変色を起こしにくい。このいずれかおよびそれらの混合物を用いることが好ましい。

【0031】さらに本発明は、樹脂含浸量が紙基材に対して6%以下であるとしている。これは、イソシアネート樹脂の湿潤強度増強の効果が著しく、6%以下の含浸量でも、著しい熱水下における湿潤強度の向上が認められるからである。好ましくは2%から4%程度でよく、含浸量を小さくした方がイソシアネート樹脂自体の変色も幾分あるためさらに好ましい。

【0032】本発明の複合容器は、体熱水性にすぐれ、外装紙容器の変色がきわめて小さいことから、食品のポリイソシアネート樹脂工程やレトルト殺菌工程などの熱水処理がなされる新製一次容器として使用することができる。

【0033】本発明の内装容器となるプラスチック容器の材料樹脂としては、ポリエチレンテレフタレート樹脂やポリエチレンナフタレート樹脂あるいはそれらの混合物やポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、環状ポリオレフィン樹脂等のポリオレフィン系樹脂、そしてポリアクリロニトリル樹脂など、真空成形、圧入成形、射出成形、ブロー成形など、成形可能な樹脂であれば何れを選択することができる。さらには、EVOH、MXナイロン等のバリア性に優れた層を設け、2層以上の多層構成とするなど、いずれの製造方法によるプラスチック容器を用いてもよい。

【0034】また含浸紙の片面、あるいは紙の両面に樹脂層を有する積層体を使用することも可能であり、外装容器となる含浸紙の外側面にポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂がラミネートされた構成のもの好ましく用いられる。さらに、内面側にもポリエチレンやポリプロピレンのようなポリオレフィン系樹脂のほか、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂やエチレンビニルアルコール共重合体のようなバリア性樹脂の単体やもしくはこれらの樹脂を組み合わせた複合フィルムなども使用可能である。

【0035】

【実施例】次に、本発明の具体的実施例を以下に詳細に説明する。

【0036】＜実施例1＞バルブ原料として、リグニン含有量0.28%のNBKPとLBKPの混合バルブを用い、内添処理としてアルキルケテンダイマーと硫酸バンドによる中性サイズを施し、湿潤紙力増強剤として、エビクロヒドリンをバルブ重量比で0.3%添加して坪量300g/m<sup>2</sup>のノーコートカップ紙を抄造した。このカップ原紙にIPDIアダクト体を主成分とするイソシアネート樹脂をグラビアコーティングによる含浸処理を行い含浸紙を得た。この含浸紙の一部に印刷を施し、これをトレー形状の複合容器の外装容器となるよう

打ち抜き、製函し複合容器の外装容器を得た。これを真空成形金型内部に挿入し、プラスチック樹脂シートを内面に成形することにより複合容器を得た。プラスチックシートの構成は、容器内面から、P/P/接着樹脂/E/V O/H/接着樹脂/P/P/接着樹脂となり、最外層の接着樹脂は、真空成形の熱により、前述の外装容器と接着し複合容器となる。複合容器の容量は250mlである。得られた複合容器は加工食品を収納し、121℃のレトルト殺菌処理に十分耐えうるものであった。またレトルト殺菌処理後の複合容器は、外装紙容器の変色が小さく、レトルト殺菌処理前後での変色はΔEが1.4以下で、容器変形のみならず変色の面からもレトルト耐性に優れる複合容器で、容器外装に用いた紙はレトルト殺菌の熱水処理に対して変色が著しく小さい紙といえるものであった。

【0037】<比較例1>バルブ原料として、実施例1と同じ、リグニン含有量0.28%のNBKPとLBKPの混合バルブを用い、内添処理としてアルキルケテンダイマーと硫酸バンドによる中性サイズを施し、湿潤紙力増進剤として、エピクロヒドリンをバルブ重量比で0.5%添加して坪量300g/m<sup>2</sup>のノーコートカップ紙を抄造した。このカップ原紙に、実施例1と同じIPDIアダクト体を主成分とするイソシアネート樹脂をグラビアコーティング法による含浸処理を行い含浸紙を得た。さらに実施例1と同様の印刷、打ち抜き、製函し複合容器の外装容器を得、実施例1と同じプラスチック樹脂シートを内面に成形することにより、実施例1と同じ形状の複合容器を得た。得られた複合容器は加工食品を収納し、121℃のレトルト殺菌処理に十分耐えうるものであった。またレトルト殺菌処理後の複合容器は、外装紙容器の変色がやや大きく、レトルト殺菌処理前後\*

での変色はΔEが2.8で、容器変形の面からはレトルト耐性に優れる複合容器といえるが、変色の面からは、レトルト耐性のある複合容器とはいえず、容器外装に用いた紙はレトルト殺菌の熱水処理に対して変色が大きく耐熱水紙とはいえないものであった。

【0038】<比較例2>バルブ原料として、実施例1と同じ、リグニン含有量0.8%のNBKPとLBKPの混合バルブを用い、内添処理は実施例1と同じ薬剤を同じ処方により内添処理し、坪量300g/m<sup>2</sup>のノーコートカップ紙を抄造した。このカップ原紙に、実施例1と同じIPDIアダクト体を主成分とするイソシアネート樹脂をグラビアコーティング法による含浸処理を行い含浸紙を得た。さらに実施例1と同様の印刷、打ち抜き、製函し複合容器の外装容器を得、実施例1と同じプラスチック樹脂シートを内面に成形することにより、実施例1と同じ形状の複合容器を得た。得られた複合容器は加工食品を収納し、121℃のレトルト殺菌処理に十分耐えうるものであった。またレトルト殺菌処理後の複合容器は、外装紙容器の変色がやや大きく、レトルト殺菌処理前後での変色はΔEが3.4で、容器変形の面からはレトルト耐性に優れる複合容器といえるが、変色の面からは、レトルト耐性のある複合容器とはいえず、容器外装に用いた紙はレトルト殺菌の熱水処理に対して変色が大きく耐熱水紙とはいえないものであった。

【0039】

【発明の効果】本発明により、耐熱水性にすぐれ、外観の変色の小さい、耐熱水紙を得ることが可能になった。さらにはこの変色の小さい耐熱水紙を複合容器の外装にもちいることにより、外観美観性に優れる耐熱水性紙容器を得ることが可能となった。

# フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	キーワード (参考)
D 2 1 H 19/24		D 2 1 J 3/16	
D 2 1 J 3/10		B 6 5 D 1/00	A
F ターム (参考)	3E 033 A410 BA10 BA26 BB04 CA07 CA09 EA11 FA01 3E 060 AB12 BC04 CD10 CD20 DA21 3E 085 AD05 BA02 BA14 BA15 BB41 BB71 4I 055 AA02 AA03 AC06 AC08 AG40 AG85 AG87 AG99 AH09 AH12 AH17 BF06 FA02 LA32 FA12 FA30 CA05		